

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11035989 A

(43) Date of publication of application: 09 . 02 . 99

(51) Int Cl

C11D 3/60

//(C11D 3/60 , C11D 3:37 , C11D 3:08 )

(21) Application number: 09189761

(22) Date of filing: 25 . 07 . 97

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: NOGUCHI TOSHIHARU  
TAKIZAWA SHUICHI  
TANIMOTO HITOSHI  
TAMAOKI SEIJI

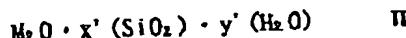
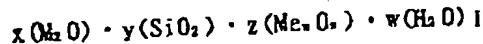
(54) DETERGENT COMPOSITION

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a detergent which has a higher detergency by blending, with a surfactant, a specific amt of an acrylic acid copolymer of a specific mol.wt. obtd. using a redox initiation system as a polymerization initiator.

**SOLUTION:** One to 10 wt.% of an acrylic acid copolymer with a wt. average mol.wt. of 15,000-80,000 and 20-60 wt.% of a surfactant are blended. As an acrylic acid copolymer a copolymer of acrylic acid and an unsaid. mono- or dicarboxylic acid (salt or anhydride) can be used. Particularly pref. is a copolymer of acrylic acid and maleic acid. Acrylic acid/maleic acid (molar ratio) ranges pref. from 40/60 to 80/20. As a surfactant an anionic or a nonionic surfactant is pref.. Further blending 1-10 wt.% of a crystalline silicate is pref. A silicate having formula I (wherein M is a group 1a metal; Me is a group IIA, IIB, IIIA, IVa or VIII metal; or the like) or formula II (wherein M is an alkali metal; etc.), is suited as a crystalline silicate.



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-35989

(43)公開日 平成11年(1999)2月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 C11D 3/60  
 //C11D 3/60  
 3:37  
 3:08 )

識別記号 庁内整理番号

F I  
C11D 3/60

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-199761

(22)出願日 平成9年(1997)7月25日

(71)出願人 000000918  
 花王株式会社  
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
 (72)発明者 野口 俊治  
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内  
 (72)発明者 滝澤 修一  
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内  
 (72)発明者 谷本 均  
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内  
 (74)代理人 弁理士 古谷 鑑 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】洗浄剤組成物

## (57)【要約】

【課題】 洗浄力に優れた洗浄剤組成物を提供する。  
 【解決手段】 (a) 重合開始剤としてレドックス開始系を用いて得られた重量平均分子量が1.5万~8万のアクリル酸共重合体と、(b) 界面活性剤と、好ましくは(c)結晶性珪酸塩とを、それぞれ特定比率で含有する洗浄剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 重合開始剤としてレドックス開始系を用いて得られた重量平均分子量が1.5万～8万のアクリル酸共重合体 1～10重量%

(b) 界面活性剤 20～60重量%  
を含有する洗浄剤組成物。

【請求項 2】 更に(c) 結晶性珪酸塩 1～10重量%を含有する請求項 1 記載の洗浄剤組成物。

【請求項 3】 (a) 成分のアクリル酸共重合体が、アクリル酸とマレイン酸の共重合体であり、アクリル酸とマレイン酸の比がアクリル酸/マレイン酸=40/60～80/20である請求項 1 又は 2 記載の洗浄剤組成物。

【請求項 4】 (c) 成分の結晶性珪酸塩が、次の(I)式又は/及び(II)式で表される結晶性珪酸塩である請求項 2 又は 3 記載の洗浄剤組成物。

$$x(M_2O) \cdot y(SiO_2) \cdot z(Me_2O_n) \cdot w(H_2O) \quad (I)$$

(式中、M は周期律表のIa族元素を表し、Me は周期律表のIIa族元素、IIb族元素、IIIa族元素、IVa族元素又はVIII族元素から選ばれる 1 種又は 2 種以上の組み合わせを示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、 $z/x = 0.01 \sim 0.9$ 、 $w = 0 \sim 20$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$  である。)

$$M_2O \cdot x'(SiO_2) \cdot y'(H_2O) \quad (II)$$

(式中、M はアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 \sim 2.6$ 、 $y' = 0 \sim 20$  である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は洗浄剤組成物に関する。更に詳しくは重合開始剤としてレドックス開始系を用いたアクリル酸共重合体を配合した洗浄力が高い洗浄剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリアクリル酸(塩)などのカルボン酸系重合体は、分散剤、キレート剤などとして洗剤に配合される成分として知られている。このため従来から洗剤用の共重合体の製造検討は多種多様に行われている。具体的には、水系でラジカルを発生させモノマーを重合する方法として、熱分解でラジカルを発生させる方法、あるいは酸化剤と還元剤を併用したレドックス開始剤によりラジカルを発生させる方法(レドックス重合法と呼ばれる)が主に報告されている。熱分解を利用した方法としては、特公昭平56-54005号に過酸化水素と過硫酸塩の併用、また、特公平3-14046号に過酸化水素による重合法が報告されている。レドックス開始剤を利用した方法として分子量1万未満の重合体を得る特開平3-9905号が報告されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記重合開始剤として過酸化水素を用いた熱分解による方法は、高重合率を得るために反応時間が長くなるという問題があり、特に得られた重合体を洗浄剤に用いる場合、

その洗浄力において十分な能力を発揮するものではなかった。また、特開平3-9905号の重合体も洗浄力の向上の面では十分とは言えない。

【0004】 従って、本発明の課題は、洗剤の配合成分としてより優れた洗浄力を与える高分子重合体を見出し、より優れた洗浄力を示す洗浄剤組成物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 このような状況から、本発明者らは、重合開始剤の相違と共に重合体の洗浄性能との関連を仔細に検討し、その結果、重合開始剤としてレドックス開始系を用いて得られた特定分子量のアクリル酸共重合体を界面活性剤をベースにした系に配合することにより、洗浄力がより高い洗浄剤組成物が得られるこを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0006】 すなわち本発明は、

(a) 重合開始剤としてレドックス開始系を用いて得られた重量平均分子量が1.5万～8万のアクリル酸共重合体 1～10重量%

20 (b) 界面活性剤 20～60重量%

を含有する洗浄剤組成物を提供するものである。以下、本発明の洗浄剤組成物に関して詳細に説明する。

【0007】 本発明に於いて、(a) 成分のアクリル酸共重合体は重量平均分子量が1.5万～8万であり、組成物中に1～10重量%好ましくは3～8重量%配合される。(a)成分は上記の重量平均分子量範囲のものが洗浄力に優れ、この範囲を外れるものは洗浄力の向上は認められない。

## 【0008】 (a) 成分のアクリル酸共重合体は、アクリ

30 ル酸及びこれと共に重合可能なモノマーとの共重合体であり、アクリル酸と共に重合可能なモノマーとしては不飽和ジカルボン酸や不飽和モノカルボン酸及びこれらの塩もしくは無水物が挙げられる。具体的には、不飽和ジカルボン酸として、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、メチレンマロン酸、メサコン酸及びこれらの塩もしくは無水物が挙げられる。また、不飽和モノカルボン酸として、メタクリル酸、ジメチルアクリル酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、プロピリデン酢酸、エチリデンプロピオン酸及びこれらの塩もしくは無水物が挙げられる。

【0009】 (a) 成分としては、アクリル酸とマレイン酸の共重合体が特に好ましく、この場合、アクリル酸とマレイン酸のモル比がアクリル酸/マレイン酸=40/60～80/20の範囲のものが好ましく、特に、

アクリル酸/マレイン酸=45/55～55/45で重量平均分子量が1.5万～5万

アクリル酸/マレイン酸=55/45～65/35で重量平均分子量が1.5万～6万

アクリル酸/マレイン酸=65/35～75/25で重量平均分子量が3万～8万

の各範囲のものが特に洗浄力に優れる。

【0010】本発明の(a)成分であるアクリル酸共重合体は、酸化還元で遊離基を発生するレドックス開始剤を用いて得られたものである。レドックス開始剤は酸化剤と還元剤を組み合わせたものであり、例えば、酸化剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、t-ブチルハイドロパーオキサイド、パーオイルSA等が上げられ、還元剤としては、重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ロンガリット、亜ジオチン酸ナトリウム、トリエタノールアミン等が上げられる。これら、上記の酸化剤と還元剤を1つ若しくは2つ以上の組み合わせで使用する。これらの中でも過酸化水素とロンガリット、過硫酸アンモニウムと重亜硫酸ナトリウム等のレドックス開始系が高い反応速度が得られる観点から好ましい。また、金属促進剤の併用も効果的であり、例えば、鉄塩、銅塩、亜鉛塩、コバルト塩、セリウム塩、ニッケル塩、マンガン塩、モリブデン塩、ジルコニウム塩、バナジウム塩等が上げられ、1つ若しくは2つ以上の組み合わせで併用する。

【0011】レドックス開始剤を用いた本発明の(a)成分の合成方法は、公知の方法に準ずればよいが、得られたアクリル酸共重合体の重量平均分子量が1.5万～8万となるような条件を選定する必要がある。

【0012】(b)成分の界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン界面活性剤が用いられるが、好ましくは陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤である。

【0013】陰イオン界面活性剤としては、炭素数10～18の直鎖又は分岐鎖の1級または2級アルコールの硫酸エステル塩、炭素数8～20のアルコールのエトキシレート化物の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩又は脂肪酸塩が好ましい。本発明では特に、アルキル鎖の炭素数が12～14の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数12～18のアルキル硫酸塩が好ましく、対イオンとしては、アルカリ金属類が好ましく、特にナトリウム及び/又はカリウムが好ましい。

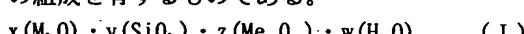
【0014】非イオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーが好ましい。特に、非イオン界面活性剤としては、炭素数10～18の直鎖又は分岐鎖の1級又は2級のアルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを4～20モル付加したHLB値(グリフィン法で算出)が10.5～15.0、好ましくは11.0～14.5であるようなポリオキシアルキレンアル

キルエーテルが好ましい。

【0015】本発明において、(b)成分の界面活性剤は20～60重量%、好ましくは30～50重量%配合される。

【0016】本発明には更に(c)成分として結晶性珪酸塩を配合することが好ましい。結晶性珪酸塩は、20℃のイオン交換水に0.1重量%分散した場合の最大pHが11以上であり、上記分散液1リットルに対して、pHを10にする為に0.1NのHCl水溶液を5mL以上必要とするアルカリ能に優れるものであり、結晶性アルミノ珪酸塩と区別される。

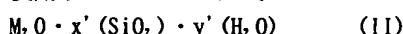
【0017】特に結晶性珪酸塩として好適なものは、次の組成を有するものである。



(式中、Mは周期律表のIa族元素(特に好ましくはK及び/又はNa)を表し、Meは周期律表のIIa族元素、IIb族元素、IIIa族元素、IVa族元素又はVIII族元素から選ばれる1種又は2種以上の組み合わせ(好ましくはMg、Ca)を示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、 $z/x = 0.01 \sim 0.9$ 、 $w = 0 \sim 20$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ である。)

20 20 一般式(I)で表される結晶性珪酸塩の製造方法については、特開平7-89712号公報を参考にすることができる。

【0018】また、以下の組成の結晶性珪酸塩も好適に使用することができる。



(式中、Mはアルカリ金属(特に好ましくはK及び/又はNa)を表し、 $x' = 1.5 \sim 2.6$ 、 $y' = 0 \sim 20$ (特に好ましくは実質的に0)である。)

一般式(II)の結晶性珪酸塩は特開昭60-227895号公報及びPhys. Chem. Glasses. 7, 127-138(1966)、Z. Kristallogr., 129, 396-404(1969)等に記載されている。またヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」( $\delta-Na_2Si_2O_5$ )として、粉末状、顆粒状のものが入手できる。]

本発明において(c)成分の結晶性珪酸塩は好ましくは1～10重量%、特に3～8重量%配合される。

【0019】本発明の洗浄剤組成物には、上記(a)～(b)成分、更に(c)成分以外の任意成分を配合することができる。例えば、ゼオライトである結晶性アルミノ珪酸塩等の金属イオン封鎖剤、エチレンジアミン四酢酸

40 (EDTA)及びクエン酸塩等の有機金属イオン封鎖剤、ポリアクリル酸等の本発明の(a)成分以外のカルボン酸系ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ソーダ灰等のアルカリ金属炭酸塩及びJIS1号、2号もしくは3号珪酸ナトリウム等のアルカリ金属珪酸塩等のアルカリ剤、硫酸ナトリウム等の增量剤、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルピロリドン(PVP)及びポリビニルアルコール(PVA)等の分散剤もしくは色移り防止剤(PVP)、過炭酸ナトリウム等の漂白剤、特開平6-316700号公報記載及びテトラアセチルエチレンジアミン(TAED)等の漂白活性化剤、プロテア

一ゼ、セルラーゼ、アミラーゼ及びリバーゼ等の酵素、ホウ素化合物及び亜硫酸ナトリウム等の酵素安定剤、ビフェニル型、スチルベン型の蛍光染料、シリコーン/シリカ系等の消泡剤、酸化防止剤、青味付剤並びに香料等の従来から公知の成分を公知の配合量で配合することができる。上記成分として具体的には特開平8-218093号公報に記載されているものを使用することができる。

【0020】本発明の洗浄剤組成物は、上記(a)～(b)成分、更に(c)成分と必要に応じて配合される任意成分とからなり、好ましくは嵩密度が0.6～1.2g/mlの高密度粒状洗浄剤組成物である。かかる高密度粒状洗浄剤組成物の製法としては、従来公知の製造方法を使用することができ、その製造条件は組成に応じた的確な条件が当業者によって容易に選択される。

【0021】

【発明の実施の形態】以下実施例にて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】<アクリル酸系共重合体の調製>下記の方法でアクリル酸系共重合体のサンプル1～16を調製した。

【0023】(A) サンプル5の調製

攪拌機、温度計、還流冷却器、モノマー溶液及び開始剤溶液滴下用の入り口と加熱用ジャケットを装備したガラス反応器にモノマー溶液及び開始剤溶液の原料供給槽を備えた重合装置に、予め、48%水酸化ナトリウム水溶液を用い中和度50%で部分中和されたマレイン酸塩40%水溶液350gを反応器に、また、48%水酸化ナトリウム水溶液を用い中和度28%で部分中和されたアクリル酸塩40%水溶液550gをモノマー供給槽に仕込む。また、重亜硫酸ナトリウム40%水溶液18g、過硫酸アンモニウム40%水溶液44gを調整し各開始剤供給槽に仕込んだ。反応器のジャケットに温水を通して重合温度が80±3℃になる様に調整する。そこにアクリル酸塩40%水溶液、重亜硫酸ナトリウム40%水溶液、過硫酸アンモニウム40%水溶液を入り口を通して連続に滴下し攪拌した。滴下は1時間で行い、その後1時間滞留させた。この際、若干の発熱が生じるがジャケット温水を調整しながら重合温度を80±3℃に維持した。これら一連の操作を行い、アクリル酸及びマレイン酸の重合率が95%以上、重量平均分子量70000の共重合体(サンプル5)が得られた。共重合体は48%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを7に、また、濃度を40%に調整した。

【0024】(B) サンプル1～4、6～14の調製

アクリル酸とマレイン酸のモノマー組成比を表1に示す比率とし、開始剤濃度を2～30重量% (対アクリル酸+マレイン酸総量)に変更してサンプル5の操作と同様に行い、アクリル酸系共重合体のサンプル1～4、6～14を得た。これらの重量平均分子量を表1に示す。

【0025】(C) サンプル15の調製

サンプル5と同様の重合装置に、予め、48%水酸化ナトリウム水溶液を用い中和度40%で部分中和されたマレイン酸塩40%水溶液350gを反応器に、また、アクリル酸80%水溶液250gをモノマー供給槽に仕込む。また、35%過酸化水素水40gを開始剤供給槽に仕込んだ。反応器のジャケットに温水を通して重合温度が100±3℃になる様に調整する。そこにアクリル酸80%水溶液、35%過酸化水素水を入り口を通して連続に滴下し攪拌した。滴下は6時間で行い、その後2時間滞留させた。この際、若干の発熱が生じるがジャケット温水を調整しながら重合温度を100±3℃に維持した。これら一連の操作を行い、アクリル酸及びマレイン酸の重合率が95%以上、重量平均分子量70000の共重合体(サンプル15)が得られた。共重合体は48%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを7に、また、濃度を40%に調整した。

【0026】(D) サンプル16の調製

アクリル酸とマレイン酸のモノマー組成比を表1に示す比率とし、開始剤濃度(対アクリル酸+マレイン酸総量)を変更してサンプル15の操作と同様に行い、アクリル酸系共重合体のサンプル16を得た。その重量平均分子量を表1に示す。

【0027】<重合率の測定>上記のサンプル1～16の重合率は、高速液体クロマトグラフィーを用いて以下の条件で測定して算出した。

カラム: 東ソー(株) TSK-GEL SAX

移動相: 水/アセトニトリル=97/3

0.05M 磷酸二水素ナトリウム 二水和物

0.03M 過塩素酸ナトリウム(無水)

磷酸でpH2.5迄中和。

【0028】<分子量の測定法>上記のサンプル1～16の重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィーを用いて以下の条件で測定し、ポリエチレン40グリコールの較正曲線を用いて換算した。

カラム: 東ソー(株) G400PWXL+G2500PWXL

移動相: 0.2M 磷酸緩衝液/アセトニトリル=90/10

【0029】

【表1】

| サンプル<br>No. | 重合開始剤    | AA/MA<br>モル比 | 重合率<br>(%) | 重量<br>平均分子量 |
|-------------|----------|--------------|------------|-------------|
| 1           | レドックス開始剤 | 70/30        | 99.9/99.9  | 10,000      |
| 2           | レドックス開始剤 | 70/30        | 99.9/99.9  | 20,000      |
| 3           | レドックス開始剤 | 70/30        | 99.9/99.9  | 35,000      |
| 4           | レドックス開始剤 | 70/30        | 99.9/98.8  | 55,000      |
| 5           | レドックス開始剤 | 70/30        | 99.9/99.9  | 70,000      |
| 6           | レドックス開始剤 | 70/30        | 99.9/99.9  | 90,000      |
| 7           | レドックス開始剤 | 70/30        | 99.9/99.7  | 100,000     |
| 8           | レドックス開始剤 | 60/40        | 99.9/99.9  | 25,000      |
| 9           | レドックス開始剤 | 60/40        | 99.9/99.4  | 40,000      |
| 10          | レドックス開始剤 | 60/40        | 99.9/97.0  | 50,000      |
| 11          | レドックス開始剤 | 50/50        | 99.9/99.9  | 10,000      |
| 12          | レドックス開始剤 | 50/50        | 99.8/99.9  | 30,000      |
| 13          | レドックス開始剤 | 50/50        | 99.9/99.7  | 20,000      |
| 14          | レドックス開始剤 | 50/50        | 99.9/99.9  | 40,000      |
| 15          | 過酸化水素    | 70/30        | 99.7/99.7  | 70,000      |
| 16          | 過酸化水素    | 60/40        | 99.7/96.6  | 50,000      |

(注)

AA: アクリル酸

MA: マレイン酸

## 【0030】実施例1

〈えりあか布の洗浄力試験〉えりあか布の洗浄力試験をJIS K 3362-1990に準じて行った。下記に示す組成の判定用洗剤を調製し、下記の条件で洗浄を行い、JIS K 3362-1990の方法で洗浄力を評価し、表2の組み合わせで2つの洗剤（便宜的に洗剤A、Bとする）の洗浄力を対比し、洗剤Aが洗剤Bに対して1%の有位水準で優れている場合、「B<A」と表し、洗剤Aが洗剤Bに比べて

5%の有位水準で優れている場合、「B<A」と表し、洗剤Aと洗剤Bに差がない場合、「A=B」と表す。

## 30 【0031】(洗浄条件)

洗浄時間 10分

洗浄剤濃度 0.067%

水の硬度 4° DH

水温 20°C

すすぎ 水道水にて5分間

## (判定用洗剤の配合)

- ・アクリル酸共重合体（サンプル1～16） 5重量%
- ・LAS：直鎖アルキル( $C_{11}$ )ベンゼンスルホン酸Na塩 25重量%
- ・AS：ドデシルアルコール硫酸エステルNa塩 5重量%
- ・AE：ポリオキシエチレンドデシルエーテル (HLB = 10.0～16.0) 5重量%
- ・FA：パルミチン酸Na塩 4重量%
- ・結晶性珪酸塩 5重量%

〔組成  $M_2O \cdot 1.8SiO_2 \cdot 0.02M'0$  (ここで、M : Na, K, K/Na = 0.03, M' = Ca, Mg, Mg/Ca = 0.01)、平均粒子径  $15\mu m$ 〕

- ・結晶性アルミニウム珪酸塩 20重量%

〔組成  $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 、平均粒子径  $4\mu m$ 〕

- ・非晶質珪酸塩：JIS 1号の非晶質珪酸ナトリウム 10重量%

- ・炭酸ソーダ 10重量%

・共通成分：PEG（重量平均分子量13,000のポリエチレンゴリコール）1重量%  
と、酵素〔サビナーゼ12.0TW（プロテアーゼ、ノボノルディスク社製）、リボラ

一ゼ100T (リバーゼ、ノボノルディスク社製)、KAC500 (セルラーゼ、花王株式会社製)、ターマミル60T (アミラーゼ、ノボノルディスク社製)を2:1:1:1 (重量比)で混合したもの) 1重量%と、蛍光染料 (配合比率:チノバルCBS (チバガイギー社製) / ホワイテックスSA (住友化学社製) = 1/1 (重量比) ) 0.5重量%及び芒硝であり、芒硝で全体の量が100%になるように調整した。

【0032】

【表2】

| えりあか布洗浄力の対比結果 |          |
|---------------|----------|
| サンプル15        | « サンプル5  |
| サンプル16        | « サンプル10 |
| サンプル15        | > サンプル1  |
| サンプル15        | < サンプル2  |
| サンプル15        | « サンプル3  |
| サンプル15        | « サンプル4  |
| サンプル15        | = サンプル6  |
| サンプル15        | = サンプル7  |
| サンプル15        | « サンプル8  |
| サンプル15        | « サンプル9  |
| サンプル15        | « サンプル10 |
| サンプル15        | > サンプル11 |
| サンプル15        | « サンプル12 |
| サンプル15        | « サンプル13 |
| サンプル15        | « サンプル14 |

【0033】実施例2

表3に示す種々の洗浄剤組成物を調製し、以下の方法で人工汚染布の洗浄力試験を行った。結果を表3に示す。

【0034】&lt;人工汚染布の洗浄力試験&gt;

(人工汚染布の調製) 下記組成の人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製した。人工汚染液の布への付着は、グラビアロールコーテーを用いて人工汚染液を布に印刷することで行った。人工汚染液を布に付着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容量 5  $8\text{cm}^3/\text{cm}^2$ 、塗布速度 1.0  $\text{m}/\text{min}$ 、乾燥温度 100°C、乾

$$\text{洗浄率} (\%) = \frac{\text{洗浄後の反射率} - \text{洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{洗浄前の反射率}} \times 100$$

【0038】

燥時間1分で行った。布は木綿金巾2003布 (谷頭商店製) を使用した。

【0035】【人工汚染液の組成】

|    |                |          |
|----|----------------|----------|
| 10 | ラウリン酸          | 0.44重量%  |
|    | ミリスチン酸         | 3.09重量%  |
|    | ペントデカン酸        | 2.31重量%  |
|    | パルミチン酸         | 6.18重量%  |
|    | ヘプタデカン酸        | 0.44重量%  |
|    | ステアリン酸         | 1.57重量%  |
|    | オレイン酸          | 7.75重量%  |
|    | トリオレイン         | 13.06重量% |
|    | パルミチン酸n-ヘキサデシル | 2.18重量%  |
|    | スクアレン          | 6.53重量%  |
| 20 | 卵白レシチン液晶物      | 1.94重量%  |
|    | 鹿沼赤土           | 8.11重量%  |
|    | カーボンブラック       | 0.01重量%  |
|    | 水道水            | バランス     |

(洗浄条件及び評価方法) 評価用洗浄剤水溶液1リットルに、上記で作成した10cm×10cmの人工汚染布を5枚入れ、ターゴトメーターにて100rpmで洗浄した。洗浄条件は次の通りである。

【0036】・洗浄条件

洗浄時間 10分

30 洗浄剤濃度 0.067%

水の硬度 4° DH

水温 20°C

すぎぎ 水道水にて5分間

洗浄力は汚染前の原布及び洗浄前後の汚染布の550nmにおける反射率を自記色彩計 (島津製作所製) にて測定し、次式によって洗浄率(%)を求め、5枚の測定平均値を洗浄力として示した。

【0037】

【数1】

【表3】

|                                   |        | 組成物 No.    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------|--------|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                   |        | 1          | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   |
| 配<br>合<br>成<br>分<br>(重<br>量<br>%) | (a) 成分 | AA/MAコポリマー | 0    | 3    | 5    | 7    | 10   | 5    | 5    | 3    | 3    | 3    |
|                                   |        | LAS        | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 25   | 15   | 20   | 25   |
|                                   | (b) 成分 | AS         | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 1    | 3    | 5    |
|                                   |        | AE         | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 0    | 5    | 7    |
|                                   |        | FA         | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 0    | 2    | 4    |
|                                   | (c) 成分 | 結晶性珪酸塩     | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 0    | 7    | 10   | 3    | 3    |
|                                   |        | 結晶性アルミノ珪酸塩 | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   |
|                                   | その他の成分 | 珪酸塩        | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
|                                   |        | 炭酸ソーダ      | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
|                                   |        | 共通成分       | バランス |
| 合 計                               |        | 100        | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 洗淨力 (%)                           |        | 64.5       | 71.2 | 75.1 | 78.4 | 79.8 | 66.0 | 77.8 | 78.6 | 65.1 | 69.4 | 70.4 |

【0039】・AA/MAコポリマー：サンプル4のアクリル酸-マレイン酸コポリマー

・LAS：直鎖アルキル( $C_{11}$ )ベンゼンスルホン酸Na塩  
 ・AS：ドデシルアルコール硫酸エステルNa塩  
 ・AE：ポリオキシエチレンドデシルエーテル(HLB = 0.0~16.0)  
 ・FA：パルミチン酸Na塩  
 ・結晶性珪酸塩：組成  $M_2O \cdot 1.8SiO_2 \cdot 0.02M'2O$  (ここで、 $M$  : Na, K, K / Na = 0.03,  $M'$  : Ca, Mg, Mg / Ca = 0.01)、平均粒子径  $15 \mu m$   
 ・結晶性アルミノ珪酸塩：組成  $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 、平均粒子径  $4 \mu m$

20 20 共通成分：PEG (重量平均分子量13,000のポリエチレングリコール) 1重量%と、酵素〔サビナーゼ12.0TW (プロテアーゼ、ノボノルディスク社製)、リボラーゼ100T (リバーゼ、ノボノルディスク社製)、KAC500 (セルラーゼ、花王株式会社製)、ターマミル60T (アミラーゼ、ノボノルディスク社製)を2:1:1:1 (重量比)で混合したもの〕1重量%と、蛍光染料〔配合比率：チノパールCBS (チバガイギー社製) / ホワイテックスSA (住友化学社製) = 1/1 (重量比)〕0.5重量%及び芒硝であり、芒硝で全体の量が100%になるように調整した。

フロントページの続き

(72)発明者 玉置 清二

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内